

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

28

| | | | |
|---|---|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 69/74, C09K 19/36, 19/20, 19/38, 19/30, C07C 69/76, C07J 9/00, C07C 321/30, 317/14, C08F 220/06 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/23580 ✓ |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT EP97/06289 | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Juni 1998 (04.06.98) | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 11. November 1997 (11.11.97) | (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | | |
| (30) Prioritätsdaten: 196 49 056.1 27. November 1996 (27.11.96) DE | Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. | | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE); SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE); SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). | | | |
| (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | | |

(54) Title: POLYMERIZABLE OLIGOMESOGENES

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE OLIGOMESOGENE

(57) Abstract

The invention relates to compounds of the general formula (I) $X[-Y_1-A_1-Y_2-M-Y_3-A_2-Z]_n$ in which X is a silicon free, n-bond central unit; the radicals A_1 and A_2 are, independently of one another, a direct bond or a spacer; the radicals Y_1 , Y_2 and Y_3 are, independently of one another, a direct bond, O, S, CO, OCO, COO, OCOO, (a), (b), COS or SCO; M is a mesogene group; Z is a polymerizable group; n is a number between 2 and 6 inclusive; R is hydrogen or C_1-C_4 -alkyl; and the combination of $M-Y_3-A_2-Z$ can represent a cholesterol radical. These compounds are suitable as orientation layers for liquid crystal materials, as photolinkable adhesives, as monomers for the production of chirally dopable polymerizable liquid crystal systems, as matrix monomers for polymer-dispersed displays, or as a basic material for polymerizable liquid crystal materials for optical elements, like polarizers, retardation plates or lenses.



(a)



(b)

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I: $X[-Y_1-A_1-Y_2-M-Y_3-A_2-Z]_n$, in der X eine siliziumfreie, n-bindige Zentraleinheit, die Reste A_1 und A_2 unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder einen Spacer, die Reste Y_1 , Y_2 und Y_3 unabhängig voneinander eine direkte Bindung, O, S, CO, OCO, COO, OCOO, (a), (b), COS oder SCO, M eine mesogene Gruppe, Z eine polymerisierbare Gruppe und n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten, wobei R Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl ist und die Kombination von $M-Y_3-A_2-Z$ einen Cholesterol-Rest darstellen kann. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich als Orientierungsschichten für flüssigkristalline Materialien, als Photovernetzungs-Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Türkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KZ | Kasachstan | RU | Russland | | |
| CZ | Tschechien | LA | Laos | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | | | | |

Polymerisierbare Oligomesogene

Beschreibung

- 5 Wie für formanisotrope Medien bekannt, können beim Erwärmen flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanord-
- 10 nung hinsichtlich der Langsachsen andererseits (G.W. Gray, P.A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, daß lediglich eine Orientierungsfern-
- 15 Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, bei der die Langsachsen der Moleküle eine zu ihnen senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl
- 20 im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wobei die cholesterische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z.B. H. Baessler, M.M. Labes, J. Chem. Phys., 52, 631 (1970); H. Baessler, T.M. Laronge,
- 25 M.M. Labes, J. Chem. Phys., 51 799 (1969); H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Z. Naturforschg. 28a, 799 (1973); H. Stegemeyer, K.J. Mainusch, Naturwiss., 58, 599 (1971), H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 869 (1974)).
- 30 Die cholesterische Phase hat bemerkenswerte optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der cholesterischen Schicht entsteht. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinenden
- 35 Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffes die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten Lichtes einer
- 40 cholesterischen Schicht variiert werden. Solche cholesterischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten. So kann durch Einbau chiraler Molekülteile in
- 45 ... Komponente dann aber nicht mehr verändert werden kann. S. Galli, M. Laus, A. Angeloni, Makromol. Chemie, 187, 289 (1986). Durch

Zumischen von nichtvernetzbaaren chiralen Verbindungen zu nematischen Acrylsaureestern kann durch Photovernetzung ein farbiges Polymer hergestellt werden, welches noch hohe Anteile löslicher Komponenten enthält (I. Heyndricks, D.J. Broer, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 203, 113 (1991)). Weiterhin kann durch statistische Hydro-

5 silylierung von Gemischen aus Cholesterolderivaten und acrylat-

haltigen Mesogenen mit definierten zyklischen Siloxanen und anschließende Photopolymerisation ein cholesterisches Netzwerk

10 gewonnen werden, bei dem die chirale Komponente einen Anteil von

bis zu 50 % an dem eingesetzten Material haben kann; diese Polymerisate enthalten jedoch noch deutliche Mengen löslicher Anteile

(F.H. Kreuzer, R. Maurer, Ch. Muller-Rees, J. Stohrer, Vortrag

Nr. 7, 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg,

1993).

15 In der Anmeldung DE-OS-35 35 547 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Mischung cholesterolhaltiger Monoacrylate über eine Photovernetzung zu cholesterischen Schichten verarbeitet werden kann. Allerdings beträgt der Gesamtanteil der chiralen Komponente

20 in der Mischung ca. 94 %. Als reines Seitenkettenpolymer ist ein solches Material zwar mechanisch nicht sehr stabil, eine Erhöhung der Stabilität kann aber durch hochvernetzende Verdünnungsmittel erreicht werden.

25 Neben oben beschriebenen nematischen und cholesterischen Netzwerken sind auch smektische Netzwerke bekannt, welche insbesondere durch Photopolymerisation/Photovernetzung von smektisch flüssigkristallinen Materialien in der smektisch flüssig-

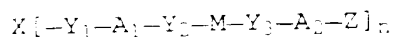
30 kristallinen Phase hergestellt werden. Die hierfür verwendeten Materialien sind in der Regel symmetrische, flüssigkristalline Bisacrylate, wie sie z.B. D.J. Broer und R.A.M. Hikmet, Makromol. Chem., 190, 3201-3215 (1989) beschrieben haben. Diese Materialien weisen aber sehr hohe Klärtemperaturen von > 120°C auf, so daß

35 die Gefahr einer thermischen Polymerisation gegeben ist. Durch Zumischen chiraler Materialien können beim Vorliegen einer S₂-Phase piezoelektrische Eigenschaften erzielt werden

(R.A.M. Hikmet, Macromolecules 25, S. 5759, 1992).

Die Erfindung betrifft nun Strukturen der allgemeinen Formel I

40

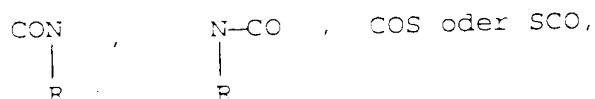


I,

45

A₁ und A₂ unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder einen Spacer, die Reste

Y₁, Y₂ und Y₃ unabhängig voneinander eine direkte Bindung, O, S,
5 CO, OCC, CCC, OCOO,



10

M eine mesogene Gruppe,

Z

eine polymerisierbare Gruppe und

15 n

eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten, wobei

R

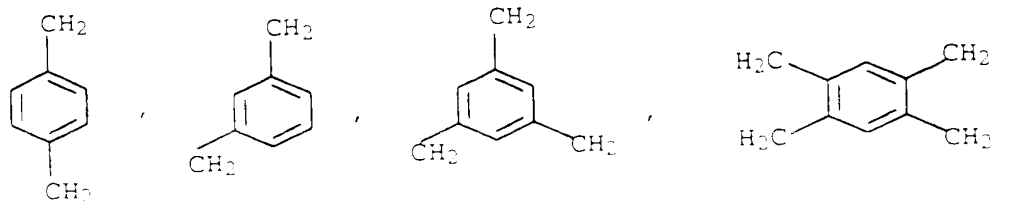
Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl ist und die Kombination von M-Y₃-A₂-Z einen Cholesterol-Rest darstellen kann.

20

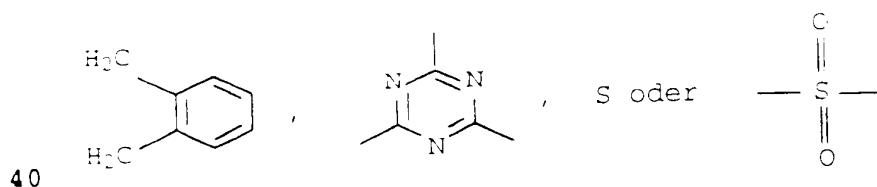
Reste X können aliphatisch, aromatisch oder cycloaliphatisch sein und zudem Heteroatome enthalten. Außerdem kommen zweibindige Elemente und Gruppen wie O, S, SO₂ oder CO in Betracht.

25 Für X sind insbesondere C₂- bis C₁₂-Alkylen-, -Alkenylen- oder -Alkinylenreste, die noch durch O, S oder NR ein- oder mehrfach unterbrochen sein können, Phenylen, Benzylen oder Cyclohexylen sowie Reste der Formeln

30

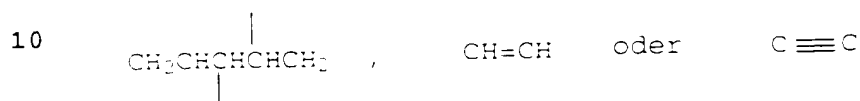
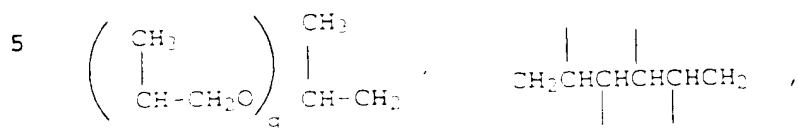
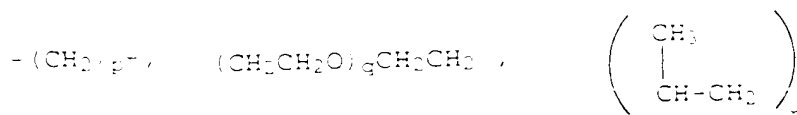


35



40

45



wobei

15

p die Zahlen 2 bis 12,

q die Zahlen 1 bis 3 und

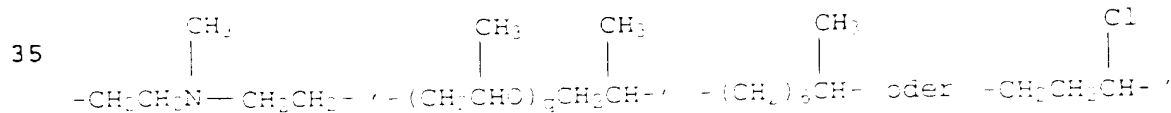
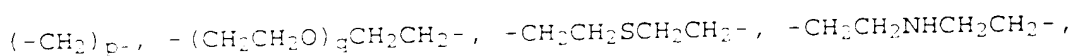
20 r die Zahlen 1 bis 6 bedeuten.

Als Spacer können alle für diesen Zweck bekannten Gruppen verwendet werden; üblicherweise sind die Spacer über Ester- oder Ethergruppen oder eine direkte Bindung mit X verknüpft. Die

25 Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 6 bis 12 C-Atome und können in der Kette z.B. durch O, S, NH oder NCH₃ unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

30

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:



wobei

40 p und q die angegebene Bedeutung haben.

oder eine direkte Bindung, O, COO, COO und OCOO

Als Reste M können wiederum die bekannten mesogenen Gruppen verwendet werden. Insbesondere kommen aromatische oder heteroaromatische Gruppen enthaltende Reste in Betracht. Die mesogenen Reste entsprechen insbesondere der Formel II

5



in der die Reste

10 T unabhängig voneinander Cycloalkylen- oder Heterocycloalkylen-
rest, ein Aromat oder Heteroaromat,

y: unabhängig voneinander O, COO, OCO, CH₂O, OCH₂, CH=N oder N=CH
oder eine direkte Bindung und

15

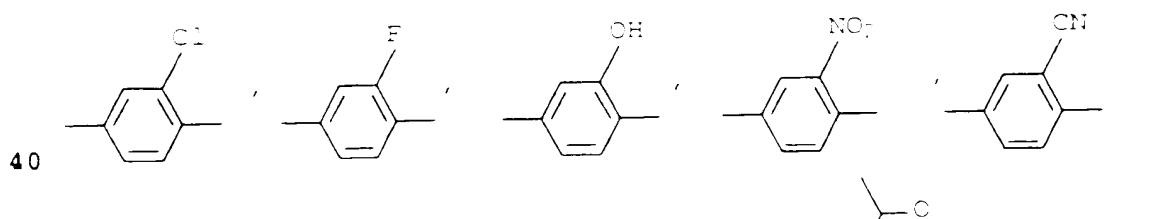
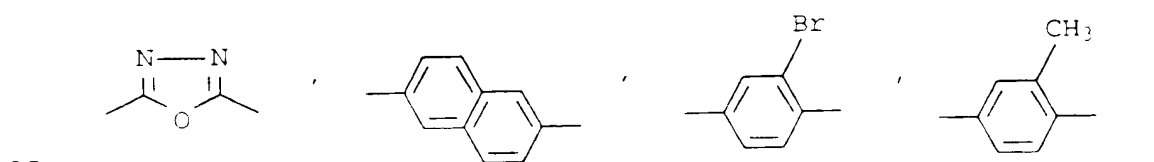
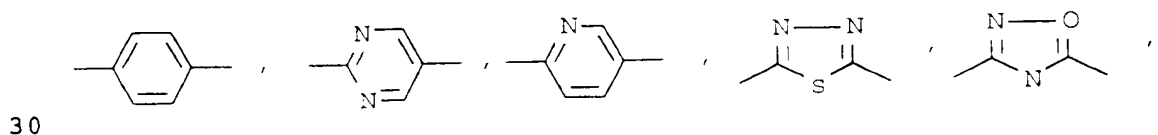
s 1 bis 3 sind.

Vorzugsweise ist s 1 oder 2.

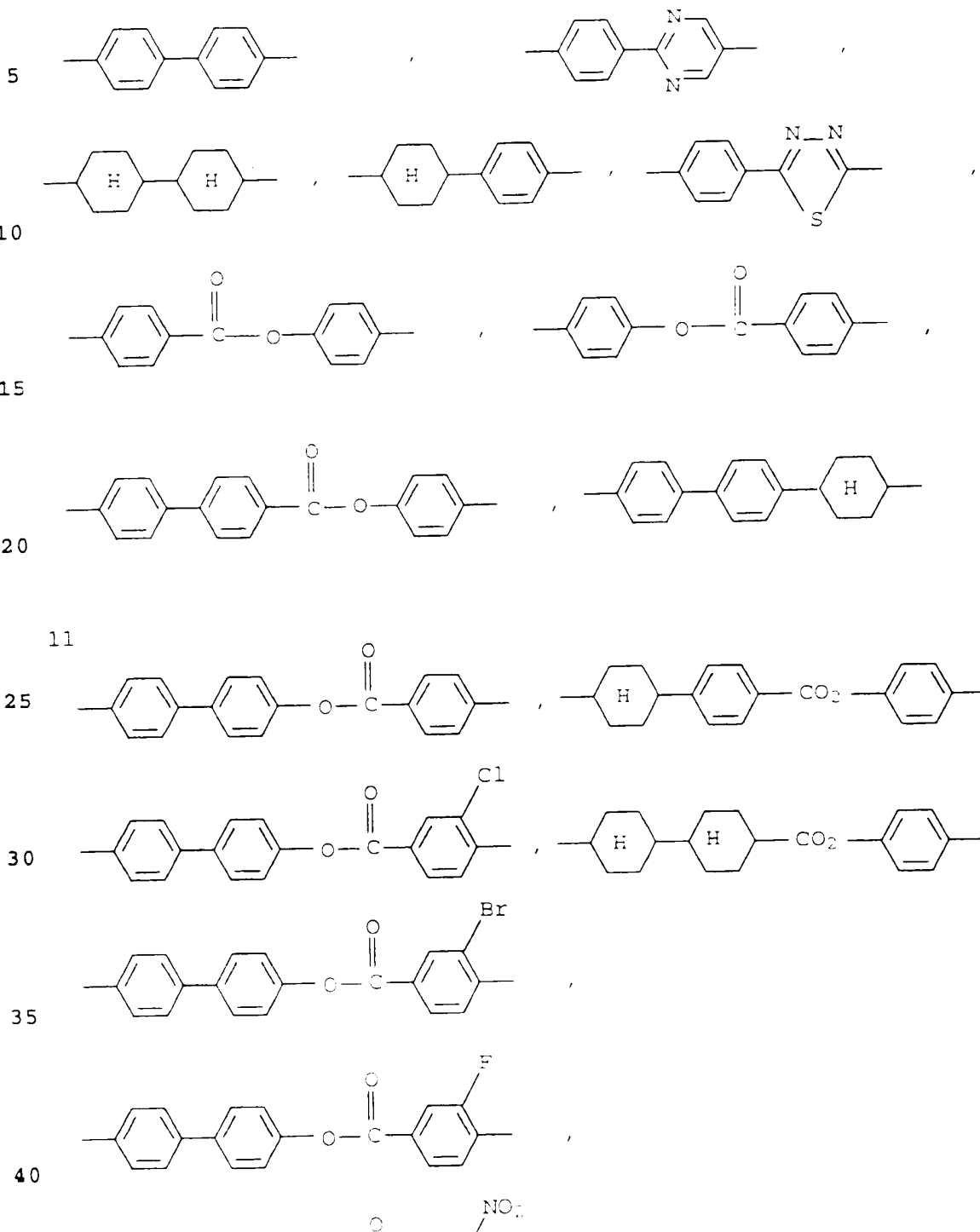
20 Y¹ ist vorzugsweise -COO-, -OCO- oder eine direkte Bindung.

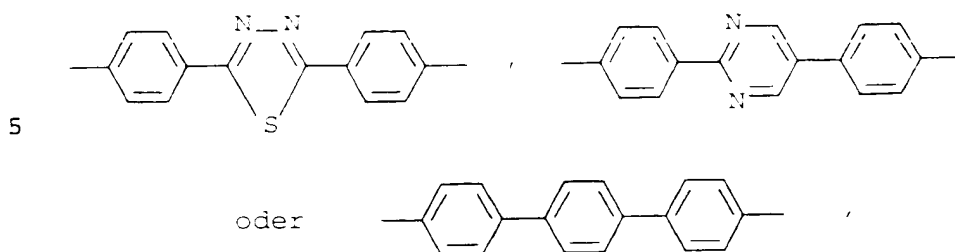
Die Reste T sind in der Regel aromatisch carbocyclische oder heterocyclische, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme, die z.B. folgenden

25 Grundstrukturen entsprechen:



Besonders bevorzugt sind als mesogene Gruppen M z.B.:





Bevorzugte Gruppen Z sind solche, die durch einen photochemischen Initiierungsschritt polymerisiert werden können, also insbesondere Gruppen der Struktur: $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CCl}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ oder 4-Vinylphenyl. Bevorzugt sind $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CCl}-$ und $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$, wobei $\text{CH}_2=\text{CH}-$ und $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ besonders bevorzugt sind.

Prinzipielle Herstellungsmethoden für die Verbindungen der Formel I sind aus der Literatur bekannt, beispielsweise sei die Umsetzung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zur Herstellung von Estern genannt. Einzelheiten der Umsetzungen können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

25 Die Verbindungen der Formel I sind flüssigkristallin und können in Abhängigkeit von der Struktur smektische, nematische oder cholesterische Phasen ausbilden. Sie sind für alle Zwecke geeignet, bei denen man üblicherweise flüssigkristalline Verbindungen verwendet.

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen nehmen eine Zwischenstellung zwischen niedermolekularen und polymeren flüssigkristallinen Verbindungen ein. Sie sind im Gegensatz zu den Polymeren reproduzierbar herzustellen, weisen weitgehend einheitliche Strukturen auf und haben trotzdem Viskositäten wie die Polymeren.

Zur Einstellung gewünschter Eigenschaften kann es zweckmäßig sein, Mischungen von Verbindungen der Formel I oder Mischungen mit anderen Flüssigkeiten zu verwenden, wobei diese Mischungen 40 in situ oder durch mechanisches Mischen hergestellt werden können.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich auch als Basis für kristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung von chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als

polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays
oder als Basismaterial für polymerisierbare, flüssigkristalline
Materialien für optische Bauelemente, wie Polarisatoren, Verzöge-
rungsplatten oder Linsen. Weiterhin sind sie in Kombination mit
5 niedermolekularen, polymerisierbaren flüssigkristallinen
Verbindungen als Filmbildner geeignet.

Die Schmelztemperaturen im Beispielteil wurden polarisations-
mikroskopisch aufgenommen. Die Temperaturkontrolle erfolgte in
10 einem Mettler Mikroskopheiztisch FP80/82.

15

20

25

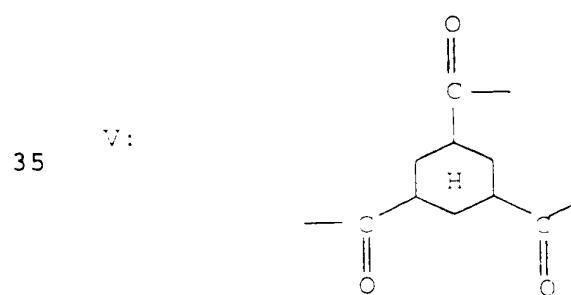
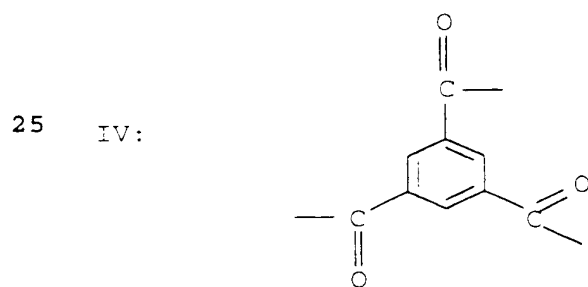
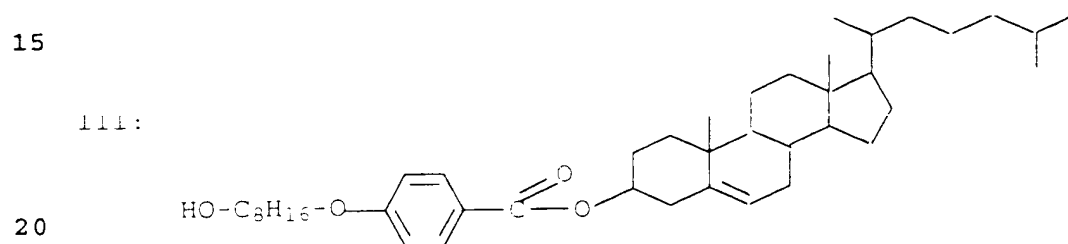
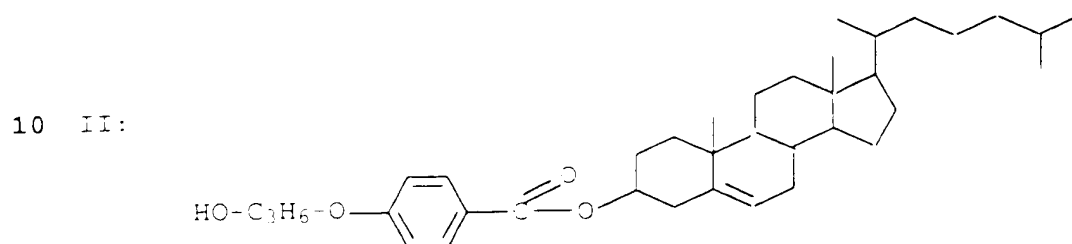
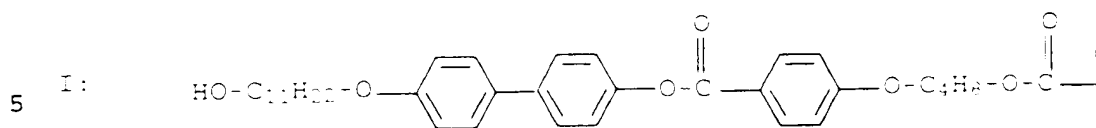
30

35

40

45

Beispiele



40

IV und V sind Mesoporen IV und V Zentraleinheiten.

Beispiel 1

Zu einer Lösung von 0,903 g (0,0015 mol) I, 0,846 g (0,0015 mol) II und 0,32 g Pyridin in 30 ml Toluol wird bei 60°C 1 ml einer Lösung von 13,6 g (0,05 mol) 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäurechlorid in 50 ml absolutem Toluol zugegeben. Die Lösung wird eine Stunde bei 60°C gerührt. Nach dem Führen über Nacht bei Raumtemperatur werden 50 ml Wasser zugegeben und es wird mit 15 %iger Salzsäure neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, anschließend mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Toluol/Essigester 3:1).

Ausbeute: 1,45 g Phasenverhalten: n* polymerisiert

15

Analog Beispiel 1 wurden die Verbindungen der folgenden Tabelle hergestellt:

| 20 | Bsp. | Mesogen 1 | Mesogen 2 | Mengen- verhältnis | Zentral- einheit | Phasenverhalten |
|----|------|-----------|-----------|-----------------------|---------------------|--------------------------------|
| | 2 | I | II | 1:1 | IV | x 66 n* polymerisiert |
| | 3 | I | III | 1:1 | V | n* polymerisiert |
| 25 | 4 | I | III | 1:1 | IV | n* polymerisiert |
| | 5 | I | II | 3:2 | V | G s 96 n* 130 polymerisiert |
| | 6 | I | II | 3:2 | IV | x 96 n* polymerisiert |
| 30 | 7 | I | III | 3:2 | V | x 68 n* polymerisiert |
| | 8 | I | III | 3:2 | IV | x 38-42 n* polymerisiert |

35 x bedeutet: nicht identifizierte Phase

G bedeutet: Glaszustand

s bedeutet: smektische Phase

n oder n* bedeutet: nematische bzw. chiral-nematische Phase

i bedeutet: isotrope Phase

40 K bedeutet: kristallin

Alle chiralen Verbindungen gehen bei erhöhter Temperatur in Polyme-

Beispiel 9

0,66 g (0,03 mol) Benzol 1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid und 3,8 g II werden in 15 ml DMF suspendiert und 8 h bei 110°C gerührt. Das Reaktionsprodukt wird durch Eingießen in Wasser gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird aus Ethanol/Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,7 g Festpunkt: 170-215°C.

10

1,49 g (0,001 mol) des so erhaltenen Reaktionsproduktes, 1,2 g (0,002 mol) I und 0,03 g (0,00022 mol) Pyrrolidinopyridin werden in 40 ml Methylenchlorid gelöst. Bei 15°C werden anschließend 0,45 g (0,0022 mol) Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben und es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird abfiltriert, eingeengt und der ausgefallene Rückstand über Kieselgel 60 mit Toluol/Eisessig 3:1 chromatografiert.

15

Ausbeute: 1 g Phasenverhalten: x 46-70 n° 160-180 i

20

Beispiel 10

Analog Beispiel 9 wurden die isomeren Verbindungen hergestellt, bei denen Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid zuerst mit III und dann mit I verestert wurde.

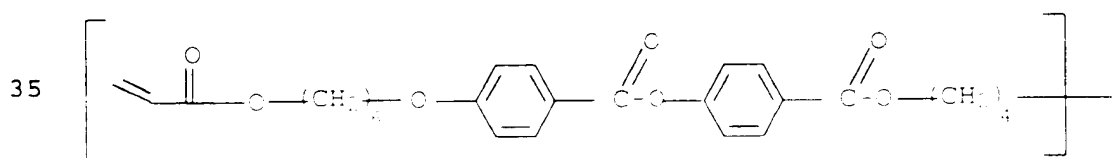
25

Ausbeute: 500 mg Phasenverhalten: K 61-70 n° 168-186 i

Beispiel 11

30

Herstellung von



114 g (0,5 mol) 4-Benzoyloxybenzoesäurechlorid werden in einer Mischung aus 150 ml absolutem CH_2Cl_2 und 9,6 g Pyridin gelöst. Dann werden 7,3 g (0,55 mol) 1,8-Octandiol bei 10 bis 15°C eingetragen und es wird über Nacht gerührt. Das Reaktionsprodukt wird

40

12

Ausbeute: 25,1 g (= 88,7 % d. Theorie)

Schmelzpunkt: 90-91°C

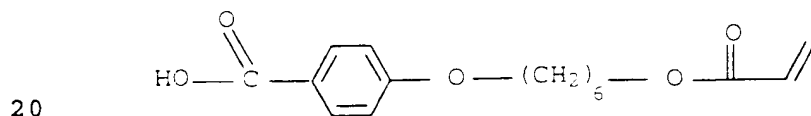
24,9 g (0,044 mol) des Reaktionsproduktes werden in einem Gemisch aus 150 ml Toluol und 100 ml Ethanol gelöst und mit 5,1 g Raney Nickel versetzt. Unter starkem Rühren wird dann 1,5 h bei 45 bis 50°C hydriert. Die H₂ Aufnahme betrug 2,1 l unter Normaldruck. Das Reaktionsprodukt wird vom Kontakt getrennt und abfiltriert. Eine weitere Reinigung war nicht notwendig.

10

Ausbeute: 16,8 g (= 98,9 % d. Theorie)

Schmelzpunkt: 182-183°C

0,97 g (0,0025 mol) der so erhaltenen Verbindung, 0,1 g
15 Pyrrolidinopyridin sowie 1,53 g der Verbindung der Formel



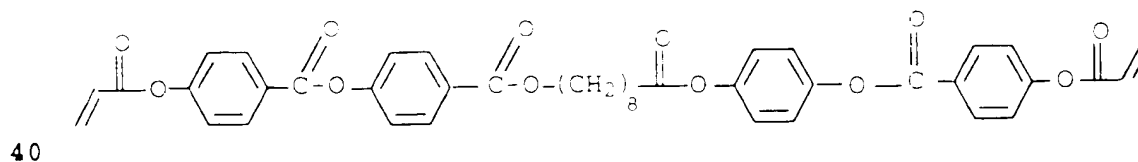
werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird bei 5 bis 10°C eine Lösung von 1,5 g Dicyclohexylcarbodiimid in 5 ml Tetrahydrofuran zugegeben und es wird 4 h bei 50°C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallener Feststoff wird abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch gereinigt (Kieselgel 60 / Toluol-Eisessig 3:1).

30 Ausbeute: 0,45 g Phasenverhalten: K 77-82 n polymerisiert

Analog können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel 12

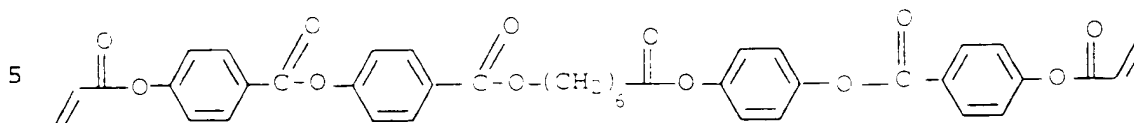
35



Phasenverhalten: K 116-144

n 154-156 i

Beispiel 13



Phasenverhalten: K 148

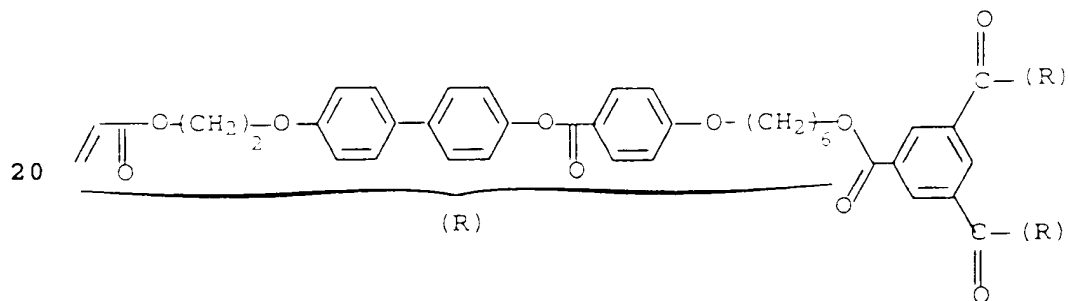
n 185 i

10

Analog Beispiel 1 können auch die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel 14

15

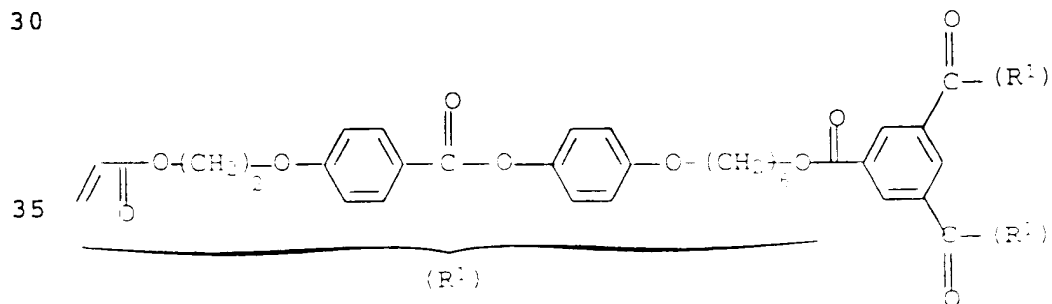


25

Phasenverhalten: K 86 n → polymerisiert

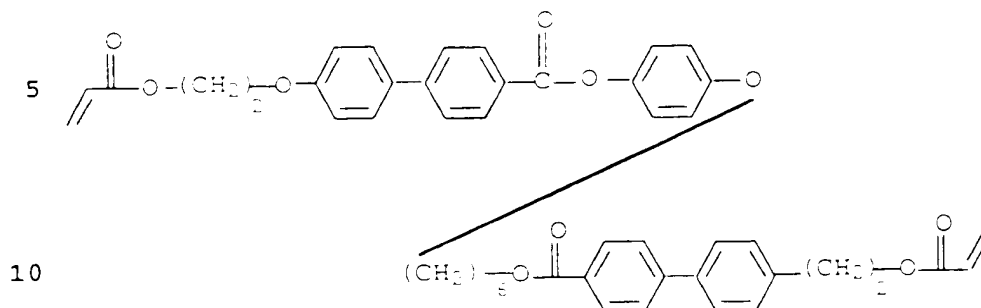
Beispiel 15

30



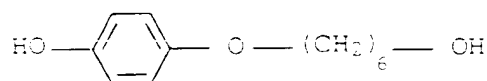
40 Phasenverhalten: K 100 n → polymerisiert

Beispiel 16



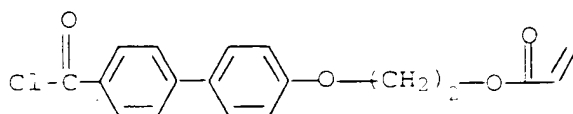
4,2 g (0,02 mol) der Verbindung der Formel

15



20 werden in 50 ml Tetrahydrofuran und 1,58 ml Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung werden 6,77 g (0,04 mol) der Verbindung der Formel

25



30 gegeben und es wird über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in mit HCl angesäuertes Wasser gegossen und der Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird in Methyl-tertiärbutylether aufgenommen und die so erhaltene organische Phase mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Der nach dem Einengen erhaltene Feststoff wird

35 aus Ethanol/Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,45 g

Phasenverhalten: K 133 n → polymerisiert

40 Beispiel 17

60 4 g (0,04 mol) Hydroxybenzoesäuremethylester und 2,6 g

45 1.1.1-Trichloräthan zugeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wird 1-2 h unter Rückfluß erhitzt und 48 h bei Raumtemperatur ge-

15

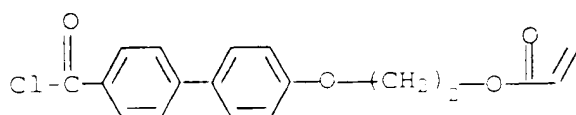
ruhrt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen, anschließend in Wasser aufgenommen und 1 h ausgekocht. Nach dem Abkühlen wird das Produkt abfiltriert und getrocknet.

5

Ausbeute: 11,8 g Schmelzpunkt: 170-172°C

5,01 g (0,015 mol) der so hergestellten Verbindung werden in 50 ml Methylenchlorid und 2,61 g (0,033 mol) Pyridin gelöst. Zu
10 dieser Lösung werden 10,65 g (0,033 mol) der Verbindung der Formel

15

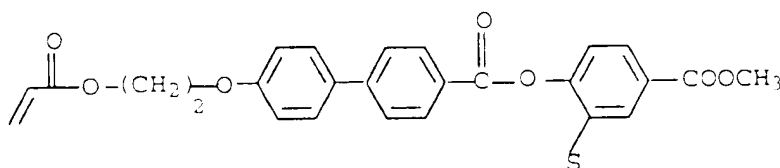


20 gelöst in 20 ml Methylenchlorid gegeben, dann wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und chromatografisch gereinigt (Kieselgel 60; Toluol/THF 3:1)

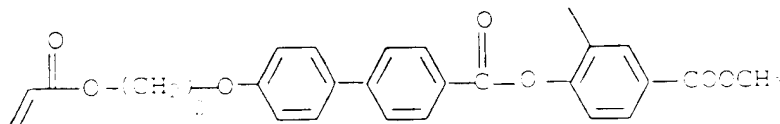
25 Ausbeute: 9,45 g K 159 → polymerisiert

Die Verbindung entspricht der Formel

30



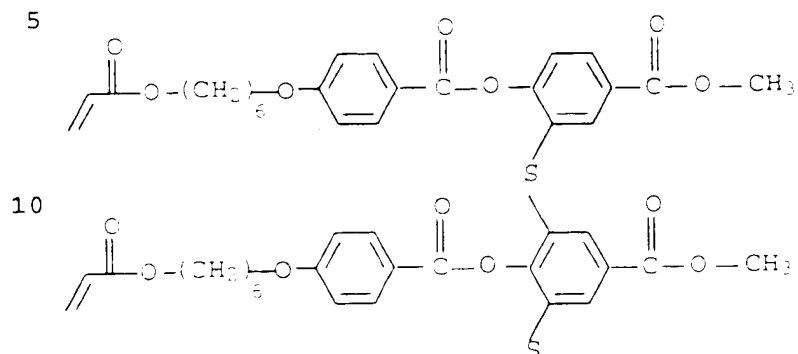
35



40

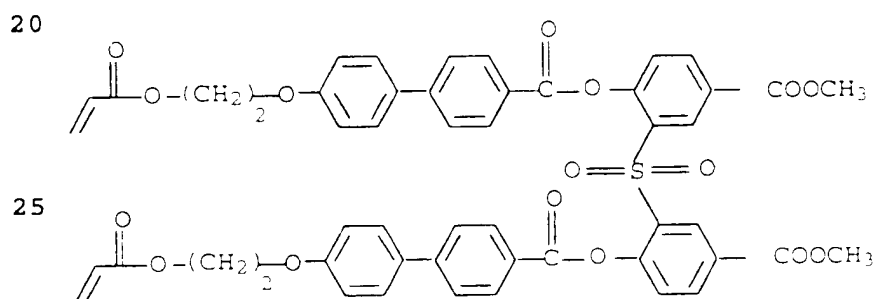
Beispiel 18

Analog Beispiel 17 wird auch die Verbindung der Formel

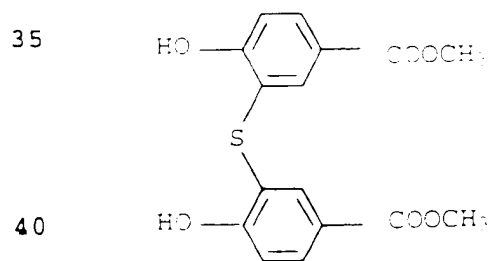


15 hergestellt. Sie polymerisiert beim Erwärmen.

Beispiel 19



30 4,34 g (0,015 mol) der Verbindung der Formel



17

Dann wird 1 h bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt durch Eingießen in Wasser gefällt, abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

5 Ausbeute: 4,5 g Schmelzpunkt 210-221°C

Bei weiterer Umsetzung der so erhaltenen Verbindung analog Beispiel 17 wird obige erhalten.

10 Ausbeute: 2,75 g

K 199 polymerisiert beim Übergang in die flüssigkristalline Phase.

15

20

25

30

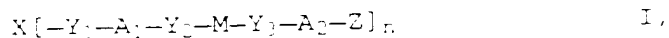
35

40

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel I

5



in der

10

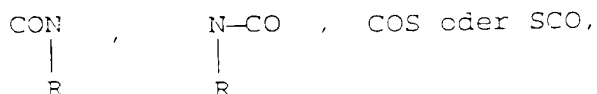
X eine siliziumfreie, n-bindige Zentraleinheit, die Reste

A₁ und A₂unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder einen
Spacer, die Reste

15

Y₁, Y₂ und Y₃unabhängig voneinander eine direkte Bindung, O, S, CO,
OCO, COO, OCOO,

20



M eine mesogene Gruppe,

25

Z eine polymerisierbare Gruppe und

n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten, wobei

30

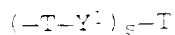
R Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl ist und die Kombination
von M-Y₃-A₂-Z einen Cholesterol-Rest darstellen kann.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen

35

X ein aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer
Rest oder C, S, SO₂ oder CO ist.3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen M ein Rest der
Formel

40

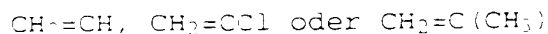


Y unabhängig voneinander O, CCO, CCO, CH₂O, OCH₃, CH=N oder N=CH oder eine direkte Bindung und

s 1 bis 3 sind.

5

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen Z ein Rest der Formel



10

ist.

15

5. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Orientierungsschichten für flüssigkristalline Materialien, als photovernetzbare Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung von chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays oder als Basismaterial für polymerisierbare, flüssigkristalline Materialien für optische Bauelemente, wie Polarisatoren, Verzögerungsplatten oder Linsen oder in Kombination mit niedermolekularen, polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen als Filmbildner.

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 97/06289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C69/74 C09K19/36 C09K19/20 C09K19/38 C09K19/30
C07C69/76 C07J9/00 C07C321/30 C07C317/14 C08F220/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C09K C07J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | GALLI G ET AL: "Synthesis and thermotropic properties of new mesogenic diacrylate monomers" MAKROMOL. CHEM. (MACEAK,0025116X);86; VOL.187 (2); PP.289-96, UNIV. PISA;DIP. CHIM. CHIM. IND.; PISA; 56100; ITALY (IT), XP002059779 cited in the application see page 3544, compound of the formula 6 --- | 1-5 |
| X | WO 95 16007 A (BASF AG) 15 June 1995 see the whole document --- | 1-5 |
| X | EP 0 700 981 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 13 March 1996 see the whole document --- | 1-5 |

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but

after document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. Box 1, Patentash 2
NL-2280 HV, P. Swink
Tel. +31 (0) 78 647 3541, Fax +31 (0) 78 647 3542
E-mail: isa@epo.nl

Authorized officer

Dr. J. J. J. J.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/06289

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim no. |
|----------|---|-----------------------|
| Y | WO 95 22586 A (BASF AG) 24 August 1995 see the whole document --- | 1-5 |
| Y | WO 95 08604 A (BASF AG) 30 March 1995 see the whole document --- | 1-5 |
| Y | GB 2 182 662 A (VEB WERK FÜR FERNSEHELEKTRONIC) 20 May 1987 see the whole document --- | 1-5 |
| Y | R.A.M. HIKMET: "Piezoelectric networks obtained by photopolymerization of liquid crystal molecules" MACROMOLECULES., vol. 25, no. 21, 1992, EASTON US, pages 5759-5764, XP002059780 cited in the application see the whole document --- | 1-5 |
| P,X | EP 0 754 675 A (IVOCLAR AG) 22 January 1997 see the whole document --- | 1-5 |
| P,X | DE 195 20 704 A (BASF AG) 12 December 1996 see the whole document ----- | 1-5 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PC/EP 97/06289

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9516007 A | 15-06-95 | DE 4342280 A | 14-06-95 |
| | | CN 1141645 A | 29-01-97 |
| | | EP 0739403 A | 30-10-96 |
| | | JP 9506088 T | 17-06-97 |
| EP 700981 A | 13-03-96 | CN 1129245 A | 21-08-96 |
| | | JP 8104870 A | 23-04-96 |
| | | SG 38876 A | 17-04-97 |
| | | US 5593617 A | 14-01-97 |
| WO 9522586 A | 24-08-95 | DE 4405316 A | 24-08-95 |
| WO 9508604 A | 30-03-95 | DE 4332733 A | 30-03-95 |
| | | CN 1134168 A | 23-10-96 |
| | | EP 0720641 A | 10-07-96 |
| | | JP 9504788 T | 13-05-97 |
| GB 2182662 A | 20-05-87 | CH 673032 A | 31-01-90 |
| | | DE 3635584 A | 14-05-87 |
| | | JP 62115082 A | 26-05-87 |
| EP 754675 A | 22-01-97 | DE 19525941 A | 23-01-97 |
| | | AU 6057796 A | 23-01-97 |
| | | CA 2181507 A | 19-01-97 |
| | | JP 9031016 A | 04-02-97 |
| DE 19520704 A | 12-12-96 | EP 0750029 A | 27-12-96 |
| | | JP 9020781 A | 21-01-97 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06289

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C69/74 C09K19/36 C09K19/20 C09K19/38 C09K19/30
C07C69/76 C07J9/00 C07C321/30 C07C317/14 C08F220/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der PK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C09K C07J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.

| | | |
|---|--|-----|
| X | GALLI G ET AL: "Synthesis and thermotropic properties of new mesogenic diacrylate monomers" MAKROMOL. CHEM. (MACEAK,0025116X):86; VOL.187 (2); PP.289-96, UNIV. PISA;DIP. CHIM. CHIM. IND.; PISA; 56100; ITALY (IT), XP002059779 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3544, Verbindung der Formel 6 --- | 1-5 |
| X | WO 95 16007 A (BASF AG) 15.Juni 1995 siehe das ganze Dokument --- | 1-5 |
| X | EP 0 700 981 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 13.März 1996 siehe das ganze Dokument --- | 1-5 |

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem internationalen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Name und Pateranschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.O. Box 1, Patentamt 2

7030 ZÜRICH, Schweiz

Telefon: +41 (0) 44 610 81 11, Telefax: +41 (0) 44 610 81 12

Telefax: +41 (0) 44 610 81 13

Bevollmächtigter der Erfindung

Bevollmächtigter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06289

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| Y | WO 95 22586 A (BASF AG) 24. August 1995 siehe das ganze Dokument ---- | 1-5 |
| Y | WO 95 08604 A (BASF AG) 30. März 1995 siehe das ganze Dokument ---- | 1-5 |
| Y | GB 2 182 662 A (VEB WERK FÜR FERNSEHELEKTRONIK) 20. Mai 1987 siehe das ganze Dokument ---- | 1-5 |
| Y | R.A.M. HIKMET. "Piezoelectric networks obtained by photopolymerization of liquid crystal molecules" MACROMOLECULES., Bd. 25, Nr. 21, 1992, EASTON US, Seiten 5759-5764, XP002059780 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---- | 1-5 |
| P,X | EP 0 754 675 A (IVOCLAR AG) 22. Januar 1997 siehe das ganze Dokument ---- | 1-5 |
| P,X | DE 195 20 704 A (BASF AG) 12. Dezember 1996 siehe das ganze Dokument ----- | 1-5 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Artenzeichen
PCT/EP 97/06289

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9516007 A | 15-06-95 | DE 4342280 A | 14-06-95 |
| | | CN 1141645 A | 29-01-97 |
| | | EP 0739403 A | 30-10-96 |
| | | JP 9506088 T | 17-06-97 |
| EP 700981 A | 13-03-96 | CN 1129245 A | 21-08-96 |
| | | JP 8104870 A | 23-04-96 |
| | | SG 38876 A | 17-04-97 |
| | | US 5593617 A | 14-01-97 |
| WO 9522586 A | 24-08-95 | DE 4405316 A | 24-08-95 |
| WO 9508604 A | 30-03-95 | DE 4332733 A | 30-03-95 |
| | | CN 1134168 A | 23-10-96 |
| | | EP 0720641 A | 10-07-96 |
| | | JP 9504788 T | 13-05-97 |
| GB 2182662 A | 20-05-87 | CH 673032 A | 31-01-90 |
| | | DE 3635584 A | 14-05-87 |
| | | JP 62115082 A | 26-05-87 |
| EP 754675 A | 22-01-97 | DE 19525941 A | 23-01-97 |
| | | AU 6057796 A | 23-01-97 |
| | | CA 2181507 A | 19-01-97 |
| | | JP 9031016 A | 04-02-97 |
| DE 19520704 A | 12-12-96 | EP 0750029 A | 27-12-96 |
| | | JP 9020781 A | 21-01-97 |